

# CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE RESIDUOS OBTENIDOS POR MÉTODOS PIROLÍTICOS Y CHOQUE TÉRMICO DE NEUMÁTICOS DE DESECHO

R. Mis-Fernandez<sup>1</sup>, J.A. Azamar-Barrios<sup>1</sup>, J. Rodríguez-Laviada<sup>2</sup> y C.R. Rios-Soberanis<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV) Unidad Mérida  
Km. 6 Antigua carretera a Progreso, Apdo. Postal 73, Cordemex, 97310, Mérida, Yuc., Méx.

<sup>2\*</sup>Centro de Investigación Científica de Yucatán, Unidad de Materiales  
Calle 43, No. 130, Colonia Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200  
Mérida, Yucatán, México. rolando@cicy.mx

**Abstract** - Esta investigación reporta los resultados obtenidos sobre la caracterización fisicoquímica de los polvos residuales obtenidos directamente de la reducción pirolítica de llantas de desecho. Dos procesos para la degradación de los neumáticos fueron estudiados con el objetivo de caracterizar los polvos y comparar la eficiencia de ambos métodos. Durante este análisis, tres fases fueron observadas al someter la muestra a pirólisis: primero una fase sólida de color negro formada por compuestos orgánicos e inorgánicos tales como el óxido de zinc (ZnO) y sulfuro de zinc (ZnS); en segundo lugar, una fase gaseosa conteniendo hidrocarburos i.e. compuestos aromáticos y finalmente una fase líquida formada de aceites ligeros y pesados. Empleando la técnica de rayos X, la relación entre la temperatura y la presencia de compuestos inorgánicos fue determinada variando la temperatura de pirólisis. En adición a la difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja, análisis térmicos y microscopia electrónica de barrido (SEM), fueron empleados para caracterizar los polvos. Finalmente comparando los resultados observados en ambos procesos, se encontró que el proceso por choque térmico presentó mejores ventajas que el método pirolítico tal como el consumo de energía entre otros.

## INTRODUCCIÓN

Una llanta puede ser considerada como un material compuesto formado por una matriz polimérica multiaxialmente reforzado con fibras de acero. Generalmente están compuestas de hule natural y/o sintético; algunos compuestos químicos tales como estabilizantes, agentes de curado y de proceso, aditivos y cargas como sílica o negro de humo, y finalmente como refuerzos textiles son integrados en el sistema, principalmente fibra de vidrio y acero. Con el objeto de presentar excelentes propiedades mecánicas, estos componentes son seleccionados basados en sus propiedades fisicoquímicas. Sin embargo un grave problema inicia cuando los neumáticos completan su ciclo de servicio: se convierten en desechos muy difíciles de controlar por lo que es indispensable la creación de tecnologías para reciclarlas. El reciclado de neumáticos no es posible simplemente aplicando calor para otorgarles una nueva forma como en el caso de los termoplásticos, ya que debido a la naturaleza de su estructura molecular de entrecruzamiento, presenta una red química tridimensional originando un material insoluble e infusible. Actualmente los residuos de llantas se han convertido en un problema sanitario mayor; sin embargo, las llantas de desecho contienen materiales valiables que pueden ser reciclados si una técnica apropiada puede ser desarrollada como ya ha sido previamente demostrado<sup>1,2,3</sup>. Diversos métodos para reciclar llantas han sido desarrollados y algunos de ellos pueden convertirlas en energía eléctrica y calorífica. Al igual que la mayoría de los compuestos orgánicos, los neumáticos se descomponen con el calor por medio de la pirólisis, que consiste en la descomposición de la parte orgánica por la adición de calor (aproximadamente 450°C) en ausencia de oxígeno. En este proceso, el tipo y la composición del producto final dependen de las propiedades de la materia orgánica, la temperatura, presión de operación, tiempo del

proceso y tipo de atmósfera ( $O_2$ ,  $N_2$ , etc.). Entre estos residuos el mayor componente pertenece al negro de humo el cual es utilizado como carga en el neumático. El negro de humo pirolítico obtenido normalmente se encuentra contaminado de varios aditivos pertenecientes a la llanta original<sup>1</sup>. Una consecuencia adicional es que el negro de humo recuperado es físicamente diferente del original empleado en la manufactura. Tales diferenciales están directamente relacionados a la morfología y estructura así como al tamaño y distribución de las partículas.

La presente investigación tiene como objetivo la determinación fisicoquímica de los polvos residuales obtenidos por dos diferentes procesos pirolíticos para la reducción del hule de los neumáticos de desecho. Los resultados entre los dos métodos son comparados y finalmente una posible utilización del polvo es discutido.

## **MATERIALES Y METODOS**

La sección de la llanta utilizada para la obtención del polvo proviene de la parte lateral de un neumático marca Goodyear reforzado con fibra textil, es decir, de la zona elastomérica sin contemplar el refuerzo metálico.

### **Sección experimental**

Para llevar a cabo la pirólisis fue necesario cortar la llanta de desecho para aumentar el área superficial de contacto. Varias piezas fueron cortadas de la parte elastomérica de las llantas las cuales tenían dimensiones aproximadas a 0.5 cm x 0.5 cm con un peso de 10 g. las muestras fueron colocadas en un crisol con tapa de porcelana y llevado a calentamiento en la mufla a un rango de temperatura entre 450–750°C, durante 1 hora en una atmósfera de  $N_2$  con un flujo de 3 l/min. Al término de la pirolisis y una vez enfriada la muestra a temperatura ambiente, se procedió a pulverizar el residuo manualmente en un mortero de Ágata. El segundo método analizado consistió en un choque térmico causado por el rápido cambio de temperaturas extremas. Las muestras fueron colocadas, como en el método anterior, en crisoles y calentados en la mufla pero en esta ocasión solamente hasta 400°C durante 10 min. Después de transcurrido este breve tiempo de calentamiento, las muestras fueron sumergidas inmediatamente en nitrógeno líquido ( $N_2$ ) durante 15 min. Al vaporizarse por completo el nitrógeno, los residuos fueron pulverizados manualmente.

### **Técnicas de Caracterización**

Análisis Térmicos (TGA) Este análisis se realizó con el objetivo de conocer el comportamiento de la degradación de la pieza extraída de la llanta al ser calentado a altas temperaturas. El análisis por TGA se llevó al cabo en muestras de la parte lateral de llanta (Goodyear reforzada con fibras textiles) con pesos entre 6 y 8 mg, aproximadamente. El análisis se realizó con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en un intervalo de temperatura desde 30° hasta los 800°C bajo una atmósfera de nitrógeno. Cabe señalar que en cada muestra varía la cantidad de fibras textiles de refuerzo presentes.

Difracción de rayos-X El análisis por difracción de Rayos X se realizó con el objeto de caracterizar la parte inorgánica del polvo de llanta. Una porción de ésta se colocó en un portamuestra de vidrio para posteriormente analizarlo en el equipo de Difracción de Rayos X bajo las condiciones de 40 V, 30 A y a una velocidad de 2/0.02 (seg./grados) en un intervalo angular de  $\theta$  de 25 a 70°.

Espectroscopia Infrarroja (FTIR) El análisis de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se llevó al cabo con el objetivo de caracterizar de manera cualitativa la

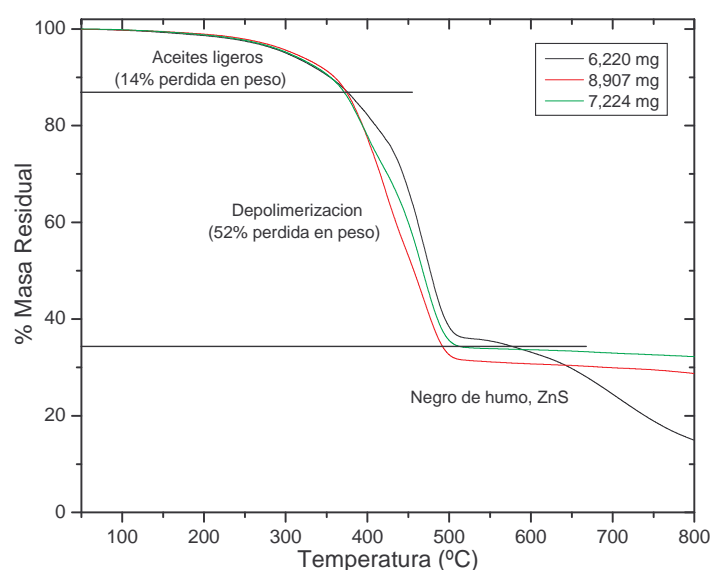
parte orgánica del polvo de llanta. El análisis FTIR se realizó en pastilla por la técnica de transmisión, en un espectrómetro Thermo Nicolet (Nexus 670-FTIR) bajo las condiciones analíticas de 64 barridos con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y una velocidad de 0.6329, utilizando un detector DTGS de KBr en un intervalo de número de onda entre 400 y  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

Microscopia electrónica de barrido (SEM) El análisis por microscopia electrónica de barrido se llevó al cabo para conocer la morfología de la partícula proveniente del polvo en cuestión. Se analizaron en un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL modelo JSM 6360 LV a 15 kV en bajo vacío y sin recubrimiento depositados sobre un soporte metálico cubierto con una cinta de carbón.

Tamaño y distribución de partículas Esta determinación fue realizada en un equipo Coulter LS100 con capacidad de medir tamaños de partícula entre 0.1 y  $900\text{ }\mu$  con agitación de ultrasonido, utilizando muestras de 20 mg aproximadamente y suspendiéndolas en agua por medio de ultrasonido.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

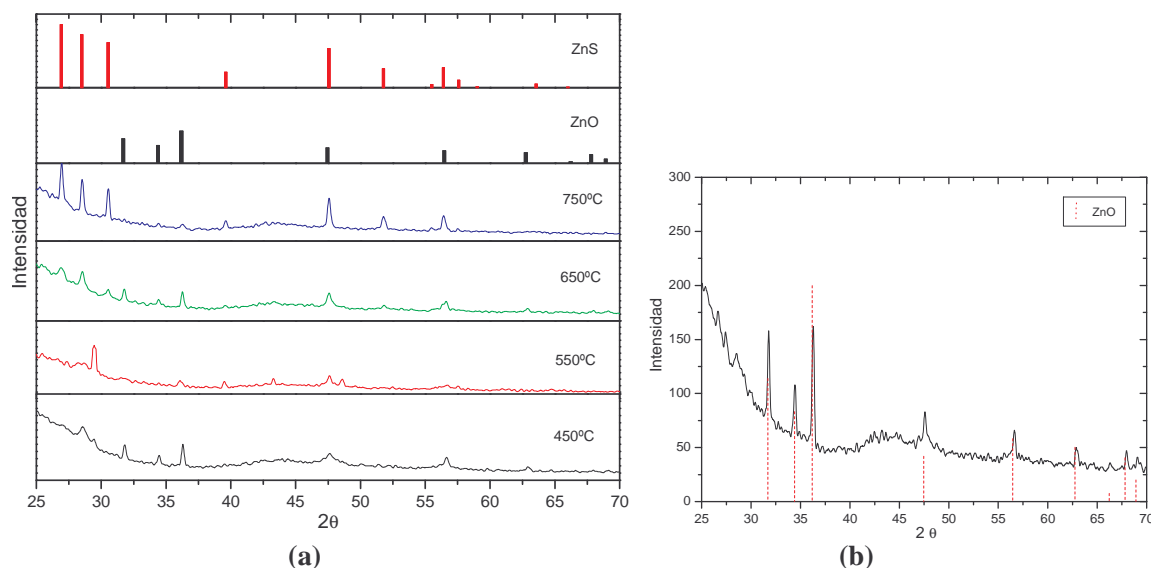
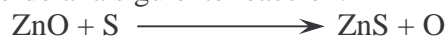
Los resultados de la caracterización térmica se presentan en la figura 1. La primera pérdida de masa esta referida a la materia altamente volátil como plastificantes, emulsificantes, aceites y ceras, antioxidantes, polímeros de bajo peso molecular, etc., que se utiliza en elaboración de la llanta; la segunda fase de la pérdida de masa esta relacionada a la materia medianamente volátil, las cuales incluyen a los elastómeros, agentes de ayuda de proceso, agentes de curado etc., finalmente la última pérdida de masa se refiere al material combustible, como material oxidable, no volátil, negro de humo, grafito, etc.<sup>3</sup>.



**Figura 1.-** Análisis termogravimétrico de la llanta Goodyear.

Los resultados por Difracción de Rayos X del polvo de llanta obtenido a diferentes temperaturas de pirólisis se encuentran en la figura 2a. Inicialmente a  $450^{\circ}\text{C}$  se observa la aparición de picos característicos de ZnO, así como los correspondientes a compuestos orgánicos. A  $550^{\circ}\text{C}$  se observa la presencia de ZnO, pero con los picos característicos ligeramente disminuidos, indicando la descomposición para dar paso a la formación de  $\alpha$ -ZnS. A  $650^{\circ}\text{C}$  la gráfica denota los picos característicos al  $\alpha$ -ZnS los cuales son más

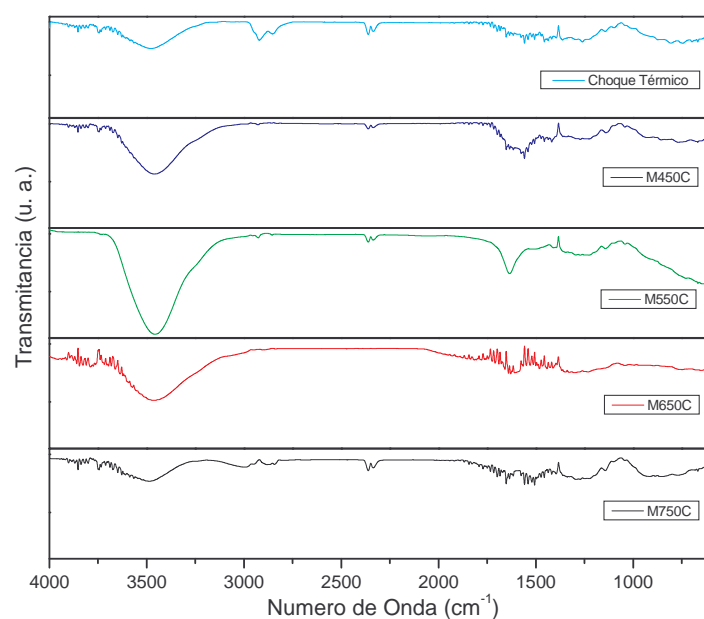
intensos. También es de notar como el pico de la fase orgánica ha disminuido. A una temperatura de pirolisis de 750°C es notorio observar como los picos característicos de  $\alpha$ -ZnS son mucho más intensos que los de ZnO. De acuerdo a lo anterior es posible determinar que el zinc está presente en las llantas en forma de ZnO principalmente, al incrementar la temperatura los compuestos de azufre se descomponen dando lugar a la formación de  $\alpha$ -ZnS de acuerdo a la siguiente reacción:



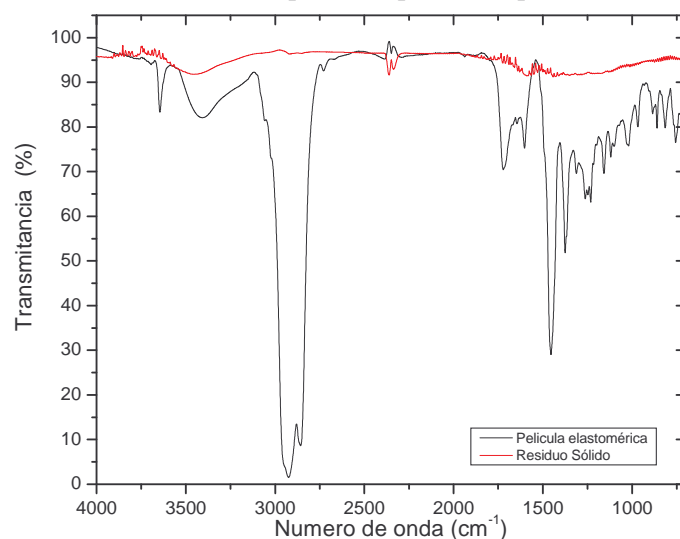
**Figura 2.** Difractograma de Rayos X de llanta: a) pirolisis 450-750°C, b) Choque térmico.

En la Figura 2b se muestran los resultados obtenidos al utilizar el método de reducción por choque térmico con nitrógeno líquido. Como puede apreciarse en la gráfica, se detecta la presencia de ZnO, con este tratamiento y a estas condiciones la muestra tratada puede pulverizarse fácilmente.

Los espectros obtenidos por FTIR de los residuos son presentados en la figura 3. Es posible observar, a temperaturas de pirolisis bajas señales entre 3000 y 2800  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a metilos y metilenos, respectivamente, mientras que para la muestra pirolizada a 750°C estas bandas no se presentan, debido que a altas temperaturas la llanta sufre una completa despolimerización. El polvo residual obtenido por el método de choque térmico fue lavado con THF con el objeto de realizar una extracción de posibles residuos orgánicos. La solución de THF develó una película de color amarilla y de consistencia hulosa al evaporarse. Tanto al polvo como a la película se les realizaron caracterizaciones de IR. La figura 4 presenta ambos espectros donde es posible observar que el residuo sólido, después de la extracción, exhibe un patrón semejante al observado en pirolisis a 750°C mientras que la película analizada se asemeja al espectro obtenido del isopreno vulcanizado<sup>5</sup>. Esto nos sugiere que la llanta pirolizada seguido de un choque térmico, evita la degradación total de la cadena polimérica, rompiendo únicamente los enlaces de azufre.

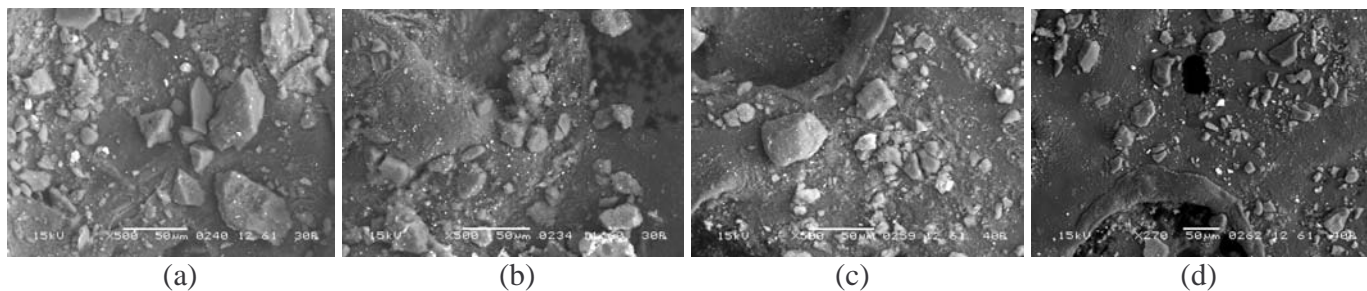


**Figura 3.-** Análisis de espectroscopia IR del polvo de llanta.

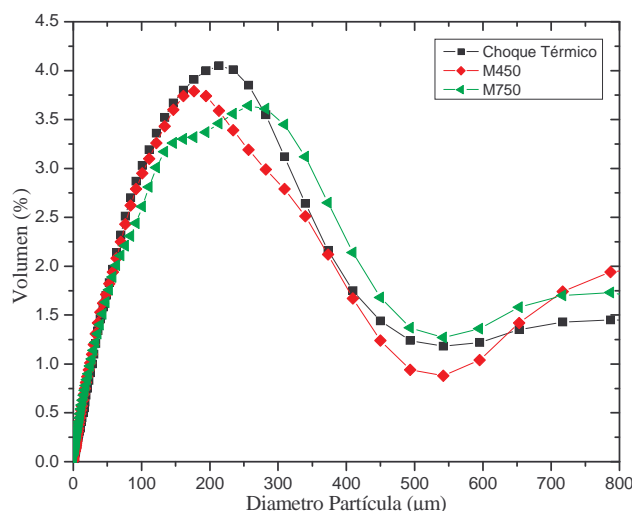


**Figura 4.-** Análisis de espectroscopia IR del polvo de llanta lavado con THF y película amarilla.

El análisis morfológico por SEM, del residuo sólido resultado de la pirolisis a diferentes temperaturas es representado en la figura 5, donde sólo es posible apreciar una reducción del tamaño de partícula importante entre las dos temperatura extremas (450 y 750°C).



**Figura 5.-** Micrografía del residuo a: a) 450°C, b) 550°C, c) 650°C y d) 750°C.



**Figura 6.-** Distribución del tamaño de partícula.

La distribución del tamaño de la partícula, se presenta en la figura 6 donde se grafican los residuos sólidos obtenidos por el proceso de pirolisis a las temperaturas de 450 y 750°C, comparados con la curva adquirida con el método por choque térmico. Es posible observar la uniformidad de las curvas, aún cuando los dos métodos son muy diferentes, especialmente en el tiempo de permanencia de la pieza de neumático dentro de la mufla. Esto es debido probablemente a que el proceso de molienda manual se realiza de manera análoga en todos los casos.

## CONCLUSIONES

La caracterización fisicoquímica de los residuos sólidos obtenidos por dos métodos de reducción por medio de pirolisis y choque térmico respectivamente, fueron realizados con el objeto de comparar la eficiencia y viabilidad de ambos procesos. Ambos métodos demuestran una eficiencia al reducir las muestras de llantas, las técnicas de caracterización demostraron las semejanzas entre ambos procesos. El método de la pirolisis exhibió una reducción del porcentaje de residuo sólido obtenido a temperaturas de 750°C debido a la eliminación de los compuestos orgánicos sin embargo el diámetro de partículas no fue significativamente diferente. El método de choque térmico exhibió una excelente reducción de partículas similar al anterior. Sin embargo a través de este método no se elimina por completo la componente polimérica (i.e. isopreno) la cual puede ser extraída posteriormente con solvente THF. No obstante, el ahorro energético favorece el empleo de este último proceso. Finalmente en nuestros estudios recientes se está empleando el residuo sólido como carga para la elaboración de materiales compuestos electroconductores.

## REFERENCIAS

1. A. Chaala, H. Darmstadt and C. Roy, *Fuel Processing Technology*. **46** (1996) 1.
2. D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine and C. Roy, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **67** (2003) 55.
3. C. Roy, A. Chaala and H. Darmstadt, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **51** (1999) 201.
4. Draft AIS-066/D1; Draft AUTOMOTIVE INDUSTRY STANDARD: Guidelines for Analysis of Automotive Rubbers by Fourier Transform Infra-red Spectrometry (FTIR) and Thermogravimetry (TGA) Techniques. 12 Oct 03.
5. A.K. Sircar, Analysis of elastomer vulcanizate composition by tg-dtg techniques center for basic and applied polymer research University of Dayton. Presented at a meeting of the Rubber Division, American Chemical Society Toronto, Ontario, Canada, May 21-24, 1991.